

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3247379 A1

⑤ Int. Cl. 3:
C07D 313/00
A-01-N 43/22

②① Aktenzeichen: P 32 47 379.6
②② Anmeldetag: 22. 12. 82
②③ Offenlegungstag: 28. 6. 84

DE 3247379 A1

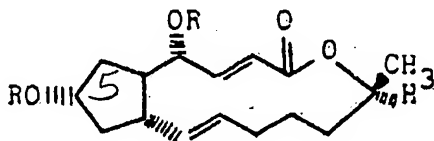
⑦① Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Acker, Rolf-Dieter, Dr., 6906 Leimen, DE; Karl,
Rudolf, Dr., 6703 Limburgerhof, DE; Würzer, Bruno,
Dr., 6701 Otterstadt, DE

Behördenelgentum

⑤④ Brefeldin-A-derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses

Die Erfindung betrifft Brefeldin-A-derivate der Formel



Best Available Copy

In der
R Alkyl, Alkanoyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl,
gegebenenfalls substituiertes Benzoyl oder einen Rest
R²R³R⁴Si bedeutet,
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur
Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.

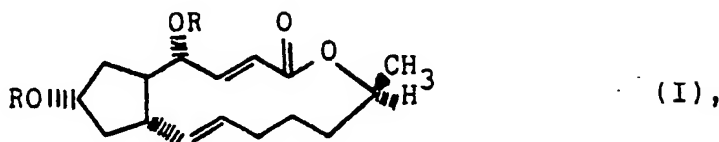
DE 3247379 A1

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/36303

Patentansprüche

1. Brefeldin-A-derivate der Formel



in der

R C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₇-Alkanoyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl oder einen Rest R²R³R⁴Si, wobei R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für C₁-C₆-Alkyl stehen, bedeutet.

2. Verfahren zur Herstellung der Brefeldin-A-derivate der Formel I gemäß Anspruch 1, wobei R C₁-C₆-Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man Brefeldin-A mit einem Halogenid der Formel



in der R die oben genannten Bedeutungen hat und X für Halogen steht,

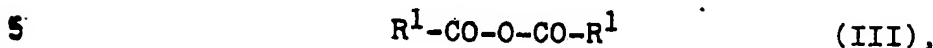
in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt.

3. Verfahren zur Herstellung der Brefeldin-A-derivate der Formel I gemäß Anspruch 1, wobei R C₂-C₇-Alkanoyl

540/82 H/K1 21.12.1982

ORIGINAL INSPECTED

oder gegebenenfalls substituiertes Benzoyl bedeutet,
dadurch gekennzeichnet, daß man Brefeldin-A mit einem
 Anhydrid der Formel



in der R^1 C_1-C_6 -Alkyl oder gegebenenfalls substituier-
 tes Phenyl bedeutet,
 in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels oder
 10 mit einem Säurechlorid der Formel



15 in der R^1 C_1-C_6 -Alkyl oder gegebenenfalls substituier-
 tes Phenyl bedeutet,
 gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt.

4. Verfahren zur Herstellung der Brefeldin-A-derivate der
 Formel I gemäß Anspruch 1, wobei R einen Rest $R^2R^3R^4Si$
 20 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man Brefeldin-A
 mit einem Chlorsilan der Formel



25 in der R^2 , R^3 und R^4 C_1-C_6 -Alkyl bedeuten,
 in Gegenwart einer Base oder mit entsprechenden Silyl-
 derivaten des Acetamids, des Trifluoracetamids oder
 des N-t.-butyl-acetamids umgesetzt.

- 30 5. Herbizid, enthaltend Brefeldin-A und/oder ein Brefel-
 din-A-derivat der Formel I gemäß Anspruch 1.

6. Herbizid, enthaltend inerte Zusatzstoffe und Brefel-
 35 din-A und/oder ein Brefeldin-A-derivat der Formel I
 gemäß Anspruch 1.

22 12 80

3247379

BASF Aktiengesellschaft

- 3 -

O.Z. 0050/36303

7. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pflanzen und/oder von unerwünschtem Pflanzenwuchs freizuhalten-
de Flächen mit einer herbizid wirksamen Menge Brefel-
5 din-A und/oder eines Brefeldin-A-derivats der Formel I
gemäß Anspruch 1 behandelt.

10

15

20

25

30

35

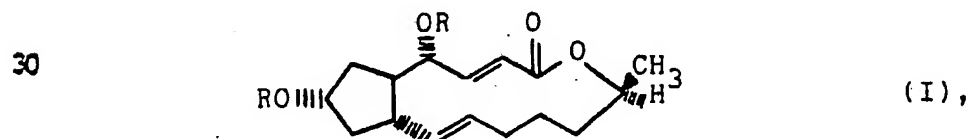
Brefeldin-A-derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und
ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzen-
wuchses

5 Die Erfindung betrifft Brefeldin-A-derivate, Verfahren zu
ihrer Herstellung, Herbizide, die Brefeldin-A oder diese
Verbindungen als Wirkstoffe enthalten, sowie Verfahren zur
Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.

10 Aus der Literatur ist bekannt, daß Brefeldin-A phyto-
toxische und fungitoxische Eigenschaften hat
(DE-OS 23 25 330; J.Fac.Agr. Kyushu Univ., 17, 129-136
(1973)). Keine der Litartustellen enthält jedoch einen
Hinweis darauf, daß es sich bei der phytotoxischen Wirkung
15 um eine herbizide Wirkung handelt.

Lediglich in Réunion EUCAPPIA, Versailles, France, 1980,
S. 102-109 wird eine phytotoxische Wirkung von Brefeldin-A
beschrieben. Es handelt sich hierbei um Läsionen (Schad-
20 symptome) an den Stellen der Blätter, die zunächst mit
einer Injektionsnadel durchstoßen wurden und auf welche
ein definiertes Volumen an Substanzlösung aufgetragen
wurde. Offenbar sollte die Phytopathogenität der Substanz
oder diese enthaltender Kulturfiltrate aufgezeigt werden.

25 Es wurde gefunden, daß Brefeldin-A-derivate der Formel



in der

R C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₇-Alkanoyl, gegebenenfalls substituier-
tes Aralkyl, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl oder
einen Rest R²R³R⁴Si, wobei R², R³ und R⁴ gleich oder
verschieden sind und für C₁-C₆-Alkyl stehen, bedeutet,
sowie Brefeldin-A eine herbizide Wirkung haben und gleich-
zeitig für bestimmte Kulturpflanzen verträglich und selek-
tiv sind.

R in Formel I kann einen C₁-C₆-Alkylrest, beispielsweise
Methyl, Ethyl, n-Butyl, einen C₂-C₇-Alkanoylrest, bei-
spielsweise Acetyl, Propionyl, Butyryl, einen gegebenen-
falls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituierten
C₇-C₉-Aralkyl- oder Benzoylrest, beispielsweise Benzyl,
Phenethyl, p-Chlor-benzyl, m-Chlor-benzyl, p-Methyl-benzyl
oder einen Rest der Formel R²R³R⁴Si, in dem R², R³ und R⁴
gleich oder verschieden sind und C₁-C₆-Alkyl, beispiels-
weise Methyl, Ethyl, n-Butyl, bedeuten.

Man erhält Brefeldin-A-derivate der Formel I, wobei R
C₁-C₆-Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl
bedeutet, durch Umsetzung von Brefeldin-A mit einem Haloge-
nid der Formel

R - X (II),

in der R die oben genannte Bedeutungen hat und X für
Halogen steht, in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels
und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base. Die Reaktion
verläuft bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 100°C,
vorzugsweise 40 bis 80°C.

Brefeldin-A-derivate der Formel I, wobei R C₂-C₇-Alkanoyl
oder gegebenenfalls substituiertes Benzoyl bedeutet,

32 10 82

3247379

BASF Aktiengesellschaft

- 8 - ⁶

O.Z. 0050/36303

lassen sich durch Umsetzung von Brefeldin-A mit einem Anhydrid der Formel



5

in der R^1 C_1-C_6 -Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeutet,

in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels bei einer Temperatur zwischen 80 und 120°C

10

oder mit einem Säurechlorid der Formel



15

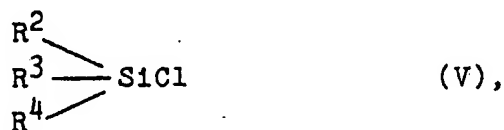
in der R^1 C_1-C_6 -Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeutet,

gegebenenfalls in Gegenwart einer Base bei einer Temperatur zwischen 20 und 120°C, vorzugsweise 60 und 80°C, herstellen.

20

Die silylierten Brefeldin-A-derivate, bei denen R einen Rest $R^2R^3R^4Si$ bedeutet, können durch Umsetzung von Brefeldin-A mit einem Chlorsilan der Formel

25



30

in der R^2 , R^3 und R^4 jeweils einen C_1-C_6 -Alkylrest bedeutet,

in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels und einer Base bei einer Temperatur zwischen 20 und 70°C oder mit einem Silylderivat des Acetamids, des Trifluoracetamids oder des N-t-butylacetamids bei einer Temperatur zwischen 0 und

35

50°C, vorzugsweise 30 und 40°C, erhalten.

Geeignete Silylderivate des Acetamids, des Trifluoracetamids oder des N-t-Butylacetamids sind beispielsweise die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl- oder n-Butyldimethylsilylderivate.

5

Als Lösungsmittel kommen für die Verfahren z.B. Halogenkohlenwasserstoffe, insbesondere Chlorkohlenwasserstoffe, z.B. Tetrachlorethylen, 1,1,2,2- oder 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Dichlorpropan, Methylenchlorid, Dichlorbutan,

10

Chloroform, Chlornaphthalin, Dichlornaphthalin, Tetrachlorkohlenstoff, 1,1,1- oder 1,1,2-Trichlorethan, Trichlorethylen, Pentachlorethan, o-, m-, p-Difluorbenzol, 1,2-Dichlorethan, 1,1-Dichlorethan, 1,2-cis-Dichlorethylen, Chlorbenzol, Fluorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, o-, p- und

15

m-Dichlorbenzol, o-, p-, m-Dibrombenzol, o-, m-, p-Chlortoluol, 1,2,4-Trichlorbenzol; Ether, z.B. Ethylpropylether, Methyl-tert.-butylether, n-Butylethylether, Di-n-butylether, Diisobutylether, Diisoamylether, Diisopropylether, Anisol, Phenetol, Cyclohexylmethylether,

20

Diethylether, Ethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Thioanisol, beta,beta'-Dichlordiethylether; Nitrokohlenwasserstoffe, wie Nitromethan, Nitroethan, Nitrobenzol, o-, m-, p-Chlornitrobenzol, o-Nitrotoluol; Nitrile, wie Acetonitril, Butyronitril, Isobutyronitril, Benzonitril, m-Chlorbenzonitril; aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Heptan, Pinan, Nonan, o-, m-, p-Cymol, Benzinfraktionen innerhalb

25

eines Siedepunktintervalls von 70 bis 190°C, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dekalin, Petrolether, Hexan, Ligroin, 2,2,4-Trimethylpentan, 2,2,3-Trimethylpentan, 2,3,3-Trimethylpentan, Octan, Toluol, o-, m-, p-Xylol, Tetralin; Ester, z.B. Ethylacetat, Acetessigester, Isobutylacetat; Amide, z.B. Formamid, Methylformamid, Dimethylformamid; Ketone, z.B. Aceton, Methylethylketon, Alkohole, wie

35

Methanol, Ethanol, Isopropanol, Sulfoxide, wie Dimethyl-

5 sulfoxid, Heteroaromaten, wie Pyridin, -,β-, -Picolin, Pyrimidin und entsprechende Gemische in Betracht. Zweckmäßigerweise verwendet man das Lösungsmittel in einer Menge von 100 bis 2000 Gew.%, vorzugsweise von 200 bis 700 Gew.%, bezogen auf Ausgangsstoff II bzw. IV.

Als Basen für die Umsetzung von Brefeldin-A mit den Verbindungen der Formeln II, IV und V kommen tertiäre Amine, Erdalkaliverbindungen, Ammoniumverbindungen und
10 Alkaliverbindungen sowie entsprechende Gemische in Betracht. Auch Zinkverbindungen können verwendet werden. Beispiele hierfür sind Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Lithiumhydroxid, Lithiumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat,
15 Calciumhydroxid, Calciumoxid, Bariumoxid, Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid, Bariumhydroxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Magnesiumhydrogencarbonat, Magnesiumacetat, Zinkhydroxid, Zinkoxid, Zinkcarbonat, Zinkacetat, Natriumformiat, Natriumacetat, Trimethylamin, Triethylamin,
20 Tripropylamin, Triisopropylamin, Tributylamin, Triisobutylamin, Tri-sec-butylamin, Tri-tert.-butylamin, Tribenzylamin, Tricyclohexylamin, Triamylamin, Diisopropylethylamin, Trihexylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-Dipropylanilin, N,N-Dimethyltoluidin,
25 N,N-Diethyltoluidin, N,N-Dipropyltoluidin, N,N-Dimethyl-p-aminopyridin, N,N-Diethyl-p-aminopyridin, N,N-Dipropyl-p-aminopyridin, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, N-Methylpiperidin, N-Ethylpiperidin, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, N-Methylimidazol, N-Ethylimidazol,
30 N-Methylpyrrol, N-Ethylpyrrol, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, N-Methylhexamethylenimin, N-Ethylhexamethylenimin, Pyridin, Chinolin, alpha-Picolin, beta-Picolin, gamma-Picolin, Isochinolin, Pyrimidin, Acridin, N,N,N',N'-Tetamethylethylen-diamin, N,N,N',N'-Tetraethylethylen-diamin, Chinoxalin, Chinazolin, N-Propyldiisopropyl-

-amin, N,N'-Dimethylcyclohexylamin, 2,6-Lutidin, 2,4-Lutidin, Triflurylamin, Triethylendiamin.

Außer den vorgenannten anorganischen Basen eignen sich
 5 außerdem z.B. Natriumpropionat, Natriumbutytrat, Natriumiso-
 butyrat, Kaliumformiat, Kaliumacetat, Kaliumpropionat,
 Kaliumbutyrat, Kaliumisobutytrat, Natriummethylat, Natrium-
 ethylat, Natriumpropylat, Natriumisopropylat, Natriumbuty-
 lat, Natriumisobutylat, Natrium-sec-butylat, Natrium-tert.-
 10 -butylat, Natriumethylenglykolat, Natriumpropylen-(1,2)-
 -glykolat, Natriumpropylen-(1,3)-glykolat, Natriumdiethy-
 lenglykolat, Natriumtriethylenglykolat, Natriumdipropylen-
 -(1,2)-glykolat, Kaliummethylat, Kaliumethylat, Kalium-n-
 -propylat, Kaliumisopropylat, Kalium-n-butylat, Kalium-iso-
 15 butylat, Kalium-sec-butylat, Kalium-tert.-butylat, Kalium-
 methylenglykolat, Kaliumpropylen-(1,2)-glykolat, Kaliumpro-
 pylen-(1,3)-glykolat, Kaliumdiethylenglykolat, Kaliumtri-
 ethylenglykolat, Kaliumdipropylen-(1,2)-glykolat.

20 Sämtliche Verfahren können kontinuierlich oder diskontinu-
 uierlich, drucklos oder unter Druck, durchgeführt werden;
 der Einfachheit halber wird Atmosphärendruck bevorzugt.

Zweckmäßigerweise werden die Reaktionskomponenten bei-
 25 spielsweise in folgenden Mengenverhältnissen eingesetzt:
 Brefeldin-A: Halogenid der Formel II 1 : 2,5 bis 1 : 5
 Äquivalente, Brefeldin-A: Silylderivat des Acetamids
 1 : 2,2 Äquivalente, Brefeldin-A zu einem großen Überschuß
 an Anhydrid der Formel III, da das Anhydrid gleichzeitig
 30 als Lösungsmittel dienen kann. Die Base wird in einem 2-
 bis 5-fachen Überschuß, bezogen auf Brefeldin-A, verwendet.

Brefeldin-A läßt sich durch chemische Synthese, ausgehend
 von D-Mannitol und D-Glutaminsäure, herstellen
 35 (Tetrahedron Letters, 32, 3021-3024 (1979)).

Beispiel 1

2,0 Teile Brefeldin-A und 2,1 Teile N,O-Bistrimethylsilyl-
trifluoracetamid und 8 Teile Acetonitril werden zusammenge-
5 geben, dann werden 0,3 Teile Trimethylchlorsilan zugefügt.
Man läßt 1 Stunde bei Raumtemperatur und 2 Stunden bei
40°C rühren, engt die Reaktionslösung ein und entfernt die
Lösungsmittelreste bei 40°C/0,01 mbar. Man erhält
2,4 Teile Bis-trimethylsilylether des Brefeldin-A als
10 viskoses Öl (Wirkstoff Nr. 1)

$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 : $\delta = 0,19$ (9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$)
 $\delta = 0,12$ (9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$)

15 Beispiel 2

1,0 Teil Brefeldin-A werden in 10 Teilen trockenem Di-
methyleformamid gelöst, 3,7 Teile Methyljodid werden zuge-
fügt. Dann werden portionsweise 6,0 Teile Silberoxid
20 eingetragen. Nach 1 Stunde bei Raumtemperatur und 4 Stun-
den bei 40 bis 50°C wird abgekühlt, vom Rückstand fil-
triert und in Wasser eingerührt. Nach Extraktion mit
Methylenchlorid und Abtrennen, Trocknen und Einengen der
Methylenchlorid-Phase erhält man 8 Teile Dimethylether des
25 Brefeldin-A (Wirkstoff Nr. 2)

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1,27$ (3 H, OCH_3)
 $\delta = 1,29$ (3 H, OCH_3)

30 Beispiel 3

1 Teil Brefeldin-A, 10 Teile Acetanhydrid und 40 Teile
Eisessig werden 2 Stunden lang auf 100°C erhitzt. Nach dem
Abkühlen gießt man in 200 Teile Eiswasser ein, filtriert
und wäscht den Rückstand neutral. Man erhält 1,2 Teile des
35

- Bis-acetyl-derivats des Brefeldin-A vom Fp. 121-123°C
(Wirkstoff Nr. 3).

Die Brefeldin-A-derivate der Formel I sowie Brefeldin-A
können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren
Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen
wässrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Disper-
sionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln,
Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln,
Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die
Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungs-
zwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste
Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsio-
nen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfractionen
von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder
Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder
tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aroma-
tische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol,
Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline
oder deren Derivate, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol,
Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol,
Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungs-
mittel, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid,
N-Methylpyrrolidon, Wasser, in Betracht.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten,
Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern, Öldispersio-
nen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstel-
lung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die
Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel
gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermit-
tel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch
aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder

22.10.88

3247373

BASF Aktiengesellschaft

- 8 - 12

O.Z. 0050/36303

Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

5 Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Napthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze der Dibutyl-
 10 napthalinsulfonsäure, Laurylethersulfat, Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanole, Octadecanole, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins
 15 bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoether, Tributylphenolpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-
 20 -Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkyl-ether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetat, Sorbitanester, Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

25 Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogen-
 30 granulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an festen Trägerstoffen hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löss, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium-
 35 und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe,

22.10.62

3247379

BASF Aktiengesellschaft

- 10 - ¹³

O.Z. 0050/36303

Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

5

Die Formulierungen enthalten zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gewichtsprozent, Wirkstoff.

10 Beispiele für Formulierungen sind:

I. 200 g/l Bis-trimethylsilyl-ether des Brefeldin-A
50 g/l Ca-Dodecylbenzolsulfonat
50 g/l ethoxyliertes Rizinusöl

15

ad 1000 ml Xylol

II. 150 g/l Bis-acetylderivat des Brefeldin-A
50 g/l Ca-Dodecylbenzolsulfonat
50 g/l alkoxyliertes Isooctylphenol

20

150 g/l ethoxyliertes Isooctylphenol
ad 1000 ml Cyclohexanon

III. 150 g/l Bis-acetylderivat des Brefeldin-A
50 g/l Ca-Dodecylbenzolsulfonat
50 g/g alkoxyliertes Isooctylphenol

25

ad 1000 ml Cyclohexanon

Die Applikation der Mittel kann im Vorauf- oder im Nachaufverfahren erfolgen. Vorzugsweise werden die Brefeldin-A-derivate bzw. diese enthaltende Mittel nach dem Auflaufen der unerwünschten Pflanzen ausgebracht. Zur Ausbringung in Kulturpflanzen, für die die Wirkstoffe weniger verträglich sind, können auch Techniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der

35

Empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

5

Die Aufwandmengen an Wirkstoff betragen je nach Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0,05 bis 6 kg Wirkstoff/ha, vorzugsweise 0,5 bis 4,0 kg Wirkstoff/ha.

- 10 Die Wirkung der Brefeldin-A-derivate der Formel I sowie des Brefeldin-A auf das Wachstum von erwünschten und unerwünschten Pflanzen läßt sich durch Gewächshausversuche zeigen:

- 15 I. Als Kulturgefäße dienen Plastikblumentöpfe mit 300 cm³ Inhalt und lehmigem Sand mit etwa 1,5 % Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen werden nach Arten getrennt flach eingesät. Zur Nachauflaufbehandlung zieht man die Testpflanzen je nach Wuchsform
20 zunächst bis zu einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm an und behandelt sie danach. Der Wirkstoff wird dabei in Wasser als Verteilungsmittel emulgiert und mittels fein verteilender Düsen aufgespritzt. Die dabei eingesetzte Aufwandmenge beträgt 2,0 kg Wirkstoff.

25

- Bei den Testpflanzen handelt es sich um *Triticum aestivum* (Weizen) und *Ipomoea* spp. (Prunkwindearten). Die Versuchsgefäße werden im Gewächshaus aufgestellt, wobei für wärmeliebende Arten wärmere Bereiche (20
30 bis 35°C) und für solche gemäßigte Klimate 10 bis 25°C bevorzugt werden. Die Versuchsperiode erstreckt sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit werden die Pflanzen gepflegt, und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen ausgewertet. Bewertet wird
35 nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100

kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung
zumindest der oberirdischen Teile.

Bei Nachauflaufenwendung bekämpft beispielsweise
Wirkstoff Nr. 1 beispielsweise breitblättrige Unkräu-
ter in einer Aufwandmenge von 2,0 kg Wirkstoff/ha,
wobei der Wirkstoff gleichzeitig selektiv für Winter-
weizen ist.

- II. Als Versuchsgefäße werden Pikierkistchen (flats) aus
Styropor (Länge: 27 cm, Breite: 18 cm, Höhe: 5 cm)
gewählt. In diese werden die Testpflanzen *Amaranthus*
spp. (zurückgekrümmter Fuchsschwanz), *Euphorbia*
heterophylla (südamerikanische Wolfsmilchart),
Ipomoea spp. (Prunkwindearten), *Triticum aestivum*
(Weizen) und *Zea mays* (Mais) als Testpflanzen in
Reihen nebeneinander eingesät. Als Substrat verwendet
man torffreie Topferde. Mit Rücksicht auf die wärme-
liebenden Arten stellt man die Kistchen im Gewächs-
haus in einem Temperaturbereich von 20 bis 35°C auf.

Zur Nachauflaufbehandlung läßt man die Pflanzen je
nach Wuchsform bis zu einer Höhe von 3 bis 18 cm
wachsen. Der Wirkstoff wird dann in Wasser als Vertei-
lungsmittel emulgiert und mittels fein verteilender
Düsen gespritzt. Die Aufwandmenge beträgt beispiels-
weise 4,0 kg Wirkstoff/ha. Die Wartung der Gefäße und
die Bewertung der Wirkung erfolgt wie unter I. be-
schrieben.

Bei diesen Nachauflaufbehandlungen bekämpft beispiels-
weise der Wirkstoff Nr. 3 breitblättrige unerwünschte
Pflanzen, wobei Mais und Weizen nicht geschädigt
werden bzw. wobei höchstens sehr geringe und tempo-
räre Schädigungen an diesen Kulturpflanzen auftreten.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.